



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 42 43 627 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 42 43 627.3  
㉑ Anmeldetag: 22. 12. 92  
㉒ Offenlegungstag: 23. 6. 94

㉓ Int. Cl. 5:  
**C 12 N 11/14**  
C 12 N 1/20  
C 12 N 1/26  
A 62 D 3/00  
B 01 D 53/00  
B 01 D 53/34  
C 12 S 5/00  
C 02 F 3/00  
C 12 S 9/00  
C 02 F 11/02  
// (C12N 11/14, C12R  
1:01) (C12N 1/26,  
C12R 1:01)

DE 42 43 627 A 1

㉔ Anmelder:  
Leca Deutschland GmbH, 25421 Pinneberg, DE

㉕ Vertreter:  
Diehl, H., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat., 80639 München;  
Glaeser, J., Dipl.-Ing., 22767 Hamburg; Hiltl, E.,  
Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Bürger, E., Dipl.-Ing.,  
Pat.-Anwälte, 80639 München

㉖ Erfinder:  
Rose, Dettmar, Dipl.-Ing., 2906 Wardenburg, DE;  
Fischer, Dieter, Dipl.-Biol., 2803 Weyhe, DE;  
Petersen, Walter, 2000 Hamburg, DE

㉗ Offenporige mineralische Schüttstoffe mit immobilisierten Mikroorganismen, deren Herstellung und Verwendung

㉘ Angegeben werden offenporige mineralische Schüttstoffe, beispielsweise Blähton, Blähschiefer, Lava, Bims, Perlite, Ziegelsplitt sowie deren Gemische, auf denen immobilisierte Mikroorganismen aufgebracht sind. Daneben wird ein Mittel zur Schadstoffentfernung aus mit Schadstoffen beladenen Substraten beschrieben. Weiterhin ist ein Verfahren angegeben, mittels dessen Mikroorganismen auf offenporigen mineralischen Schüttstoffen immobilisiert werden können. Schließlich wird auch noch ein Verfahren zur Reinigung von schadstoffbelasteten Materialien beschrieben.

DE 42 43 627 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 04. 94 408 025/617

12/49

Die vorliegende Erfindung betrifft offenporige mineralische Schüttstoffe, ein Mittel zur Schadstoffentfernung aus mit Schadstoffen belasteten Substraten, ein Verfahren zur Herstellung von offenporigen mineralischen Schüttstoffen, ein Verfahren zur Reinigung von Materialien von Schadstoffen sowie die Verwendung von offenporigen mineralischen Schüttstoffen bei der Reinigung von schadstoffbelasteten Materialien.

Aus der DE 25 31 333 C3 ist es bekannt, gebrochenen Blähton als Mittel zur Feuchtigkeitsspeicherung in Pflanzböden einzusetzen. Eine Dekontaminierung bzw. Sanierung von mit Schadstoffen belasteten Böden ist mit diesem Material jedoch nicht möglich.

Weiterhin ist bereits ein Verfahren bekannt, mittels dessen die Aufarbeitung kontaminierter Böden mit schadstoffabbauenden Bakterien erfolgt. Hierzu wird der verseuchte Boden mechanisch aufbereitet und mit organischen Zuschlägen und Grobanteilen versetzt. Die je nach Art der Belastung definierten Bakterien werden in einer Nährlösung vermehrt und mit dieser zusammen durch Aufsprühen der fertigen Bodenmischung zugeführt.

Die Effektivität dieses Verfahrens wird jedoch dadurch begrenzt, daß es nicht gelingt, eine homogene und stabile Untermischung der Mikroorganismen zu erreichen und diesen optimale Lebens- und Vermehrungsbedingungen zu bieten. Wichtige Faktoren sind hierbei eine ausreichende Wasser- und Nährstoffversorgung sowie beim Einsatz von aeroben Mikroorganismen eine gute Luftzuführung im gesamten Schichtaufbau. Um den eingesetzten Mikroorganismen optimale Lebens- und Vermehrungsbedingungen zu bieten, müssen die mit schadstoffabbauenden Bakterien beaufschlagten Böden in sogenannten Mieten häufig umgeschichtet werden, bis die den Boden belastenden Stoffe bis auf einen vorgegebenen Grenzwert abgebaut sind. Ein weiterer Nachteil des bekannten Verfahrens ist darin zu sehen, daß die eingesetzten, hochspezialisierten Mikroorganismen mit der natürlicherweise vorhandenen Bodenmikroflora in eine direkte Konkurrenz um Wasser und Nährstoffe sowie gegebenenfalls Sauerstoff treten müssen, der sie aufgrund ihrer hohen Spezialisierung meist nicht gewachsen sind.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein Mittel und Verfahren anzugeben, die die vorgenannten Nachteile nicht aufweisen.

Diese Aufgabe löst die Erfindung gemäß den offenporigen mineralischen Schüttstoffen nach Anspruch 1, dem Mittel gemäß Anspruch 7, den Verfahren gemäß Anspruch 13 und 24 sowie der Verwendung gemäß Anspruch 30. Weitere vorteilhafte Merkmale der Erfindung ergeben sich aus den abhängigen Patentansprüchen, der nachfolgenden Beschreibung, den Beispielen sowie der Zeichnung.

Das Wesen der vorliegenden Erfindung ist darin zu sehen, offenporige mineralische Schüttstoffe vor einem Einsatz zur Schadstoffentfernung aus schadstoffbelasteten Substanzen mit geeigneten Mikroorganismen zu beaufschlagen.

Als offenporige mineralische Schüttstoffe, die erfindungsgemäß einsetzbar sind, sind beispielhaft Blähton, Blähschiefer, Lava, Bims, Perlite, Ziegelsplitt und Gemische aus diesen Stoffen zu nennen. Bims, manchmal auch als Bimsstein bezeichnet, kann als Bimssand (Korngrößen bis ca. 7 mm) und Bimskies (Korngröße ca. 7 bis 40 mm) eingesetzt werden. Die einsetzbaren Perlite

werden auch als geblähter Tuff bezeichnet. Neben Ziegelsplitt, d. h. gebrochenen Ziegeln, kann auch jedes andere offenporige Tonerzeugnis als Träger für immobilisierte Mikroorganismen verwendet werden. Generell ist jedes offenporige mineralische Schüttgut als Träger geeignet, sofern es den aufgetragenen Mikroorganismen eine besiedelbare Oberfläche bietet.

Im Fall der Immobilisierung von Mikroorganismen an offenporige mineralische Schüttstoffe erfolgt ein Anbinden der Biokatalysatoren an den Carrier durch Adsorption. Die Zellen haften an dem Festkörper. Durch die poröse Struktur ist es möglich, eine hohe Beladung mit Biokatalysatoren und damit eine hohe spezifische Aktivität zu erreichen. Die Kapazität der Immobilisierung wird u. a. durch die besiedelbare Oberfläche des Trägermaterials bestimmt und durch einen Porengrößenbereich von ca. 2 µm bis ca. 50 µm begrenzt.

Diese besiedelbare Oberfläche liegt bei einem ungebrochenen Blähton- bzw. Blähschiefermaterial bei ca. 6 m<sup>2</sup>/l. Durch Aufbrechen wird diese Fläche auf ca. 50 m<sup>2</sup>/l erhöht. Daher ist es besonders bevorzugt, gebrochenen Blähton bzw. Blähschiefer zu verwenden. Neben der besiedelbaren Oberfläche erhöht sich die Porenwandfläche im pflanzenverfügbaren Wasserspeicherbereich bei gebrochenem Material auf ca. 400 m<sup>2</sup>/l (für den Bereich 0,2 µm bis 50 µm).

Da diese Wandflächen aus halboffenen Rundporen bestehen, die nicht durchgehend miteinander verbunden sind, wird der Verdunstung über die Oberfläche (Evaporation) weitestgehend entgegengewirkt. Dies bewirkt bei der Immobilisierung, daß die mit Bakteriensuspension getränkten offenporigen mineralischen Schüttstoffkörner völlig autarke Inseln bilden, die über lange Zeit in der Lage sind, Bedingungen zu schaffen, unter denen sich die definierten Mikroorganismen bzw. Bakterien ohne Selektionsdruck selbst nachproduzieren. Ein gewisser Anteil an dränenden Grobporen (größer als 50 µm) sorgt für eine permanente Luft- bzw. Sauerstoffversorgung, d. h. der offenporige mineralische Schüttstoff selbst bietet den Mikroorganismen eine ideale Lebens- und Versorgungsgrundlage. Dieser mit immobilisierten Mikroorganismen beaufschlagte offenporige mineralische Schüttstoff läßt sich mit herkömmlichen Geräten leicht in Böden einarbeiten und vermischen und ermöglicht so eine homogene Verteilung im Substrat. Der offenporige mineralische Schüttstoff selbst sorgt während des biologischen Abbaus für permanente Belüftung und Feuchtigkeitsabgabe und damit für ein optimales Klima für die Mikroorganismen. Aufgrund ihrer inerten Eigenschaften sind die offenporigen mineralischen Schüttstoffe auch in ihrer gebrochenen Form stabil gegen Verrottung und Erosion.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Gegenstandes besteht darin, daß dabei ohne Zusatz von Komposten oder ähnlichen organischen, festen Zuschlägen gearbeitet werden kann. Dadurch ergibt sich z. B. die Möglichkeit, eine biologische Sanierung bei reinen Bausanden oder Kiesen durchzuführen. Sande und Kiese können nach Abschluß der Sanierung wieder als bebauungsfähige Untergrundssubstrate oder Zuschläge für die Betonindustrie verwendet werden, da sie frei von bindigen bzw. organischen Anteilen bleiben.

Besonders geeignet ist der Einsatz von mit Mikroorganismen beaufschlagten offenporigen mineralischen Schüttstoffen bei der Sanierung von mit Kohlenwasserstoffen kontaminiertem Bodenmaterial, beispielsweise mit Erdöl verseuchtem Sand. Insbesondere können dabei Bakterien eingesetzt werden, die das Erdöl als Koh-

lenstoffquelle verwerten können. Dabei ist es wichtig, daß die Erdölbestandteile von den Bakterien zu unschädlichen Molekülen ab- oder umgebaut werden.

Prinzipiell ist es möglich, Mikroorganismen einzusetzen, die einen beliebigen Schadstoff verwerten und in unschädliche Substanzen zersetzen können. Vorzugsweise handelt es sich bei den zugesetzten Mikroorganismen um Bakterien. Als besonders günstig hat es sich erwiesen, wie vorstehend bereits erwähnt, wenn die verwendeten Bakterien Kohlenwasserstoffe verwerten können.

Die zur Immobilisierung einzusetzenden Mikroorganismenkulturen werden nach gängigen mikrobiologischen Verfahren gewonnen. Dazu erfolgt eine selektive Anreicherung von Mikroorganismen aus dem belasteten Ausgangsmaterial. Hierbei gilt es, die endogene Mikroflora auf ihre Fähigkeit zu testen, den (die) zu beseitigenden Schadstoff(e) abzubauen. Im Anschluß an die Selektion wird die Mikroorganismenproduktion aufgenommen. Falls vorhanden kann selbstverständlich auch auf bereits verfügbare Starterkulturen zurückgegriffen werden.

Die Immobilisierung von Mikroorganismen an offporige mineralische Schüttstoffe geschieht gemäß dem nachfolgend näher erläuterten Verfahren, bei dem beispielhaft Blähton und Blähschiefer als offporige mineralische Schüttstoffe eingesetzt werden.

Bedingt durch den Produktionsprozeß ist vor allem gebrochener Blähton bzw. Blähschiefer mit abschlämmbaren Anteilen ( $d < 0,063 \text{ mm}$ ) belastet. Falls als Trägermaterial daher gebrochenes Material verwendet werden soll, muß der abschlämmbare Anteil vorher abgewaschen werden. Das Schmutzwasser kann zur Befuchtung von sandigem Bodenmaterial (Verbesserung der Korngrößenverteilung) eingesetzt werden. Nach dem Waschvorgang wird das Trägermaterial üblicherweise für zwei Tage mit einem gepufferten Mineralmedium konditioniert.

Die eigentliche Immobilisierung erfolgt dann in einem geeigneten Reaktor, beispielsweise einem Fluid-Mixed-Bed-Reaktor (FMB-Reaktor). Der Reaktor wird mit Blähton und/oder Blähschiefer sowie wäßriger Phase (Mineralmedium bzw. Bakteriensuspension) aufgefüllt. Durch vorhandene Rührwerke wird die wäßrige Phase im unteren Bereich in Bewegung gehalten, wodurch eine homogene Flüssigkeitsverteilung sowie eine Beladung des Carriers ohne größere Scherkräftewirkung erzielt wird.

Die Sauerstoffversorgung kann durch den Einsatz von Wasserstoffperoxid, beispielsweise durch eine 30%ige Lösung, erfolgen. Es ist von Vorteil, die Dosierstation so anzuordnen, daß die Dosierung unmittelbar in Höhe der Rührwerke erfolgt. Der Reaktor ist günstigerweise über ein Füllrohr sowie ein Dränrohr mit einer Biofermenteranlage verbunden, in der die schadstoffabbauenden Mikroorganismen kultiviert werden.

Durch Niveaueingleich wird ein Rücktransport der Bakteriensuspension durch das Dränrohr in den Fermenter bei gleichzeitigem Einspeisen von Bakteriensuspension aus dem Biofermenter gewährleistet. Die Einspeisung aus dem Fermenter in den Reaktor erfolgt über eine geeignete Pumpe, welche die Bakterienlösung über einen horizontal in der aufschwimmenden Blähton- bzw. Blähschieferschicht angebrachten Füllstutzen in die Trägermaterialschwimmschicht hineinpumpt. Zur Immobilisierung anaerober Mikroorganismen wird der Reaktor unter anoxischen Bedingungen betrieben. Dazu ist eine gasdichte Bauweise und der Eintrag von bei-

spielsweise Stickstoff zur Aufrechterhaltung der Anaerobiose des Reaktors notwendig.

Die Dauer der Immobilisierungsreaktion sollte zwischen 2 und 200 Stunden liegen. Bei kürzeren Reaktionszeiten ist die Absorption der Mikroorganismen an den Trägerstoff noch nicht vollständig abgeschlossen, bei Reaktionszeiten über 200 Stunden dagegen können Desorptionsvorgänge die Oberhand gewinnen. Die Umsetzungszeit im Reaktor zur Immobilisierung der Mikroorganismen beträgt daher vorzugsweise 20 bis 70 Stunden und insbesondere 50 Stunden. In Versuchsreihen mit Festbettreaktoren wurde über einen Zeitraum von 50 Stunden eine Immobilisierungseffizienz (Prozent immobilisierter Zellen) von etwa 50% ermittelt.

Nach Beendigung der Immobilisierungsphase wird die Flüssigphase über das Dränagesystem entfernt. Das mit Mikroorganismen beladene Blähton-/Blähschiefermaterial kann unmittelbar verwendet werden. Beispielsweise seien die nachfolgend angegebenen Einsatzmöglichkeiten erwähnt.

#### a. Abwasser-, Abluftreinigung

Das beladene Blähton- bzw. Blähschiefermaterial wird in Abwasser- bzw. Abluftreinigungsanlagen, wie beispielsweise Festbett- oder Wirbelschichtreaktoren, eingebracht und so lange behandelt, bis der Schadstoffgehalt des Fluids einen vorbestimmten Grenzwert erreicht hat.

#### b. Bodenreinigung

Der zu behandelnde Boden wird klassifiziert. Anthropogene Verunreinigungen, wie Schrott und Müll, werden aussortiert. Grobbestandteile wie Steine und Beton werden, soweit schadstoffbelastet, gebrochen. Nach eingehender Laborkontrolle wird der Boden mit Nährstoffen und dem spezifischen Immobilisat vermischt. Im Anschluß daran wird das Material in Mieten aufgeschichtet. Dabei ist darauf zu achten, daß die Parameter Temperatur, Bodenfeuchte und Nährstoffgehalt optimal eingestellt, dauernd überwacht und gegebenenfalls nachreguliert werden. Ein günstiges, gleichbleibendes Milieu für die Mikroorganismen kann beispielsweise dadurch geschaffen werden, indem die Bodenbehandlung in Hallen oder Zelten erfolgt. Die Wasserversorgung und Bodenbelüftung werden durch das eingesetzte Blähton- bzw. Blähschiefermaterial entscheidend verbessert. Dies hat zur Folge, daß die Bodenmieten in Abhängigkeit von der Menge an zugesetztem Blähton- bzw. Blähschiefermaterial nur in größeren Abständen umgesetzt werden müssen als Mieten, die keine auf Blähton bzw. Blähschiefer immobilisiert aufgetragenen Mikroorganismen enthalten.

Die einzusetzende Mindestmenge von mit Immobilisat beaufschlagtem Blähton bzw. Blähschiefer beträgt vorzugsweise 10 Volumen-%. Eine Obergrenze ist unkritisch. Bei einer Kosten-/Nutzenanalyse hat sich gezeigt, daß ein Anteil von 25 bis 30 Volumen-% besonders günstig ist. Für eine darüber hinausgehende Verbesserung der Bodenfeuchte und Sauerstoffversorgung kann wassergetränktes, nicht mit Immobilisat beaufschlagtes Blähton- bzw. Blähschiefermaterial eingesetzt werden.

Der Einsatz von mit Mikroorganismen beladenem Blähton bzw. Blähschiefermaterial in Suspensionsverfahren ist durch die physikalischen Eigenschaften, z. B. geringe Dichte der Suspension, besonders günstig. Es hat sich als vorteilhaft für die Reinigung von Schlämmen erwiesen, wenn diese einen Wassergehalt von 60 bis 80 Volumen-% aufweisen.

Der vorbehandelte Carrier zeigt in Schlamm ein hervorragendes Verteilungsverhalten, ist inert und kann nach Beendigung des Reinigungsprozesses für einen weiteren Reinigungsschritt problemlos separiert werden. Für Schlammverfahren wird vorteilhafterweise eine Mindestmenge von 5 Volumen-% an mit Immobilisat beaufschlagtem Blähton bzw. Blähschiefer eingesetzt.

Besonders bevorzugt sind 15 bis 30 Volumen-%, insbesondere 25 Volumen-%.

Die Vorteile des erfindungsgemäßen Gegenstands lassen sich wie folgt zusammenfassen:

Offenporige mineralische Schüttstoffe sind universell einsetzbar zur Immobilisierung von aeroben und anaeroben Mikroorganismen.

Offenporige mineralische Schüttstoffe stellen ein präadaptiertes Reaktorfüllmaterial in der Abluft- und Abwasserreinigung dar.

Offenporige mineralische Schüttstoffe sind ein preisgünstiges und wiederverwendbares Trägermaterial für den Bereich der biologischen Reinigung von Substraten.

Auf offenporigen mineralischen Schüttstoffen immobilisierte Mikroorganismen lassen sich homogener in kontaminierten Substraten verteilen als nicht immobilisierte Mikroorganismen.

Bei der Bodensanierung kann das Einbringen der Trägerstoffe mit aufgegebenen immobilisierten Mikroorganismen mit herkömmlichen Erdbearbeitungsmaschinen erfolgen. Auch bei hoher Schichtdicke ist eine gute Luftführung gewährleistet, da der offenporige mineralische Schüttstoff eine Verdichtung bzw. Erosion des Substrats verhindert.

Durch die günstigen Lebensbedingungen und die selbständige Nachproduktion ergeben sich hohe Standzeiten für die Mikroorganismen. Durch die Verwendung von auf offenporige mineralische Schüttstoffe immobilisiert aufgegebenen Mikroorganismen ist eine Reduzierung der mechanischen Bodenbearbeitungsintervalle möglich.

Mit Immobilisat beaufschlagte offenporige mineralische Schüttstoffe sind ein geeigneter Katalysator für den Schadstoffabbau und ein Strukturverbesserer in der Bodensanierung im Rahmen von Mietentechniken, da das Material universell einsetzbar für alle Bodenarten ist, die Wasserversorgung ("Pufferwirkung") optimiert wird, ein Selektionsvorteil für hochspezialisierte Mikroorganismen gegenüber der autochthonen Mikroflora im Boden geschaffen wird, ein Eintrag von leicht verwertbaren, komplexen (undefinierten) Substraten, wie dies bei der Anwendung von Stroh, Borken- oder sonstigem Mulchmaterial der Fall ist, vermieden wird, keine Maskierung von Schadstoffen erfolgt, wie dies z. B. beim Einsatz von huminstoffhaltigen Zuschlagstoffen möglich ist, im Hinblick auf die spätere Wiederverwendung eine Strukturverbesserung erzielt wird und im Fall von bindigen Böden eine dauerhafte Strukturverbesserung erreicht wird.

Die Erfindung wird im folgenden beispielhaft anhand der Immobilisierung von kohlenwasserstoffabbauenden Bakterien auf Blähton näher erläutert.

Zunächst wurde eine Bakterienmischkultur aus einer mit Mineralöl belasteten Bodenprobe in einem phosphatgepufferten Mineralsalzmedium (MMF60) unter Zugabe von 0,5% (v/v) Kohlenwasserstoff (Diesel/Mineralöl 1 : 1) angereichert. Nach mehreren Überimpfungsschritten in frisches Medium erfolgte der scale-up Schritt unter Zugabe von 0,01% (v/v) Pepton und 0,2% (v/v) Kohlenwasserstoff. Der verwendete Produktionsfermenter hatte ein Fassungsvermögen von 5.000 l. Es handelte sich hierbei um einen Blasensäulenreaktor mit externer Umwälzung über eine Kreiselpumpe.

Für Versuche im Labormaßstab wurde die Kultur in einem komplexen Vollmedium (TGE-Medium; Angaben in g/l: Trypton 5,0 / Fleischextrakt 3,0 / Glucose 1,0 / Aqua dest. 100 ml, pH 7,0) für 2 Tage bis zum Ende der logarithmischen Wachstumsphase inkubiert. Im Anschluß daran wurde die Biomasse abzentrifugiert und das Bakterienpellet in ein kohlenstofffreies Mineralmedium (MMF60) überführt. Somit war gewährleistet, daß die Kultur nicht weiter wuchs. Mit dieser Kultur konnten Versuche zur Ermittlung der Immobilisierungseffizienz durchgeführt werden.

Bei der Ermittlung der Immobilisierungseffizienz wurden Festbettreaktoren aus Glas (Fa. Schott, DN 80, Länge 500 mm) eingesetzt. Die Reaktoren wurden mit Trägermaterial (gebrochener Blähton, Korngröße 4 bis 8 mm) gefüllt. Die Flußrate betrug 2 vvh. Über eine PTFE-Membranpumpe wurde die Bakteriensuspension (abzentrifugierte Biomasse in kohlenstofffreiem Mineralmedium gelöst, siehe oben) von oben über ein "Schlitzrohr" in das Festbett gepumpt. Der Füllstand in dem Festbettreaktor wurde über ein "Schwanenhalsrohr" derart eingestellt, daß eine kontinuierliche Flutung und Entleerung des Festbettes erfolgte. Über den Probenentnahmestutzen wurden regelmäßig Proben der umlaufenden Bakteriensuspension entnommen und die Gesamtzellzahl mittels Thiomakammer bestimmt. Als weiterer Parameter zur indirekten Zellzahlbestimmung wurde die optische Dichte (OD) bestimmt. Die Abnahme der umlaufenden Anzahl der Zellen ist ein Maß für die Immobilisierung der Bakterien.

Fig. 1 zeigt die Bestimmung der optischen Dichte (OD) bei 600 nm über einen Zeitraum von 120 h für vier verschiedene Blähtonmaterialien. Die deutliche Abnahme des Ausgangsextinktionswerts von über 3 auf Werte zwischen 0,1 und 2 zeigt, daß ein erheblicher Teil der Bakteriensuspension entzogen und auf dem Blähtonmaterial immobilisiert wurde. Weiterhin zeigte es sich, daß bis auf das Blähtonmaterial 3, das zufriedenstellende Werte zeigte, hervorragende Immobilisierungswerte erzielt werden konnten.

Aus Fig. 2 ist ersichtlich, daß nach etwa 50 h zwischen 30 und 65% der aus dem Fermenter in den Reaktor eingebrachten Bakterienzellen von dem Blähtonträgermaterial aus der umströmenden Bakteriensuspension fixiert worden waren. Dabei zeigte sich bei einer Versuchsreihe, die 2 bis 200 h dauerte, daß innerhalb der ersten Stunden des Immobilisierungsvorgangs eine sehr rasche Biomasseadsorption auftritt. Im Anschluß daran wurden bereits Desorptionerscheinungen erkennbar.

## Beispiel 2

Anschließend an die im vorstehendem Beispiel genannten Versuche im Labormaßstab wurden auch Untersuchungen im industriellen Maßstab, wie nachfol-

gend angegeben, durchgeführt.

Als Trägermaterial kam wiederum gebrochener Blähton mit einer Korngrößenverteilung von 4 bis 8 mm zum Einsatz. Die Immobilisierung erfolgte in einem 30 m<sup>3</sup> fassenden Fluid-Mixed-Bed-Reaktor (FMB-Reaktor). Dazu wurde die Wanne des FMB-Reaktors mit 15 m<sup>3</sup> Blähton gefüllt. Der Reaktor wurde mit einer wäßrigen Phase (Mineralmedium bzw. Bakteriensuspension) aufgefüllt. Durch ein Propellerrührwerk wurde die wäßrige Phase im unteren Bereich in Bewegung gehalten, wodurch eine homogene Flüssigkeitsverteilung sowie eine Beladung des Carriers ohne größere Scherkraftwirkung erzielt wurde.

Der FMB-Reaktor war über ein Füllrohr sowie ein Drainrohr mit dem Biofermenter verbunden. Durch Niveaueausgleich wurde hierbei ein Rücktransport der Bakteriensuspension durch das Drainrohr in den Fermenter bei gleichzeitigem Einspeisen von Bakteriensuspension aus dem Biofermenter gewährleistet. Die Einspeisung aus dem Fermenter in den FMB-Reaktor erfolgte über eine Kreispumpe, welche die Bakterienlösung über einen horizontal in der aufschwimmenden Blähtonschicht angebrachten Füllstutzen in die Trägermaterialschwimmsschicht hineinpumpte.

Sowohl zur Waschung des Blähtonmaterials mit Leitungswasser als auch zur Konditionierung mit Mineralmedium wird eine weitere 30 m<sup>3</sup> fassende Wanne eingesetzt. Über eine Exzentrerschneckenpumpe wurde diese weitere Wanne alternativ zum Biofermenter in das System eingebaut. Die Waschung und Konditionierung des Blähtonmaterials war wie nachfolgend angegeben.

Die Reaktorwanne wurde mit 10 m<sup>3</sup> Leitungswasser gefüllt. Im Anschluß daran wurden 15 m<sup>3</sup> Blähtongranulat mittels Silowagen eingeblasen. Danach wurde der Reaktor mit Leitungswasser geflutet. Unter Einsatz des Propellerrührwerks des FMB-Reaktors und gleichzeitiger Umwälzung des Waschwassers über eine Exzentrerschneckenpumpe wurde das Trägermaterial zweimal gewaschen. Das Schmutzwasser wurde über das Drainrohrsystem abgelassen, jeweils in einer Schmutzwasserwanne gesammelt und zur Befeuchtung von sandigem Bodenmaterial (Verbesserung der Korngrößenverteilung) eingesetzt. Nach dem zweiten Waschvorgang wurde die Reaktorwanne mit Mineralmedium (MMF60) geflutet und das Carriermaterial so für zwei Tage konditioniert.

Der Verfahrensablauf der Immobilisierung war wie in Beispiel 1 beschrieben. Die Sauerstoffversorgung der Bakterien in dem FMB-Reaktor wurde durch den Einsatz von 30%igem Wasserstoffperoxid gewährleistet. Die Dosierstation war so angeordnet, daß die Dosierung unmittelbar in Höhe des Propellerrührwerks erfolgte.

Im Biofermenter wurden Bakterien mit Hilfe eines Seitenkanalverdichters mit Sauerstoff versorgt.

Der Immobilisierungsprozeß wurde über einen Zeitraum von zwei Tagen durchgeführt.

Nach Beendigung der Immobilisierung wurde die Flüssigphase über das Drainagesystem entfernt.

Das so erhaltene, mit immobilisierten Bakterien beladene Blähtonmaterial kann entweder unmittelbar verarbeitet oder in sogenannte "Big bags" abgefüllt und zu den entsprechenden Einsatzstellen transportiert werden. Hierbei ist darauf zu achten, daß das Material während des Transports und/oder der Lagerung nicht austrocknet und möglichst rasch eingesetzt wird.

## Patentansprüche

1. Offenporige mineralische Schüttstoffe, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Gehalt an immobilisierten Mikroorganismen aufweisen.
2. Offenporige mineralische Schüttstoffe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß diese Blähton, Blähschiefer, Lava, Bims, Perlite, Ziegelsplitt oder Gemische dieser Stoffe sind.
3. Offenporige mineralische Schüttstoffe nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Blähton und/oder Blähschiefer gebrochen ist.
4. Offenporige mineralische Schüttstoffe nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Mikroorganismen um Bakterien handelt.
5. Offenporige mineralische Schüttstoffe nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Bakterien Kohlenwasserstoffe umsetzen können.
6. Offenporige mineralische Schüttstoffe nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß deren Korngröße 4 bis 8 mm beträgt.
7. Mittel zur Schadstoffentfernung aus mit Schadstoffen beladenen Substraten, dadurch gekennzeichnet, daß es einen Gehalt an offenporigen mineralischen Schüttstoffen mit immobilisiert darauf aufgetragenen Mikroorganismen aufweist.
8. Mittel nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den offenporigen mineralischen Schüttstoffen um Blähton, Blähschiefer, Lava, Bims, Perlite, Ziegelsplitt oder Gemische dieser Stoffe handelt.
9. Mittel nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Blähton und/oder Blähschiefer gebrochen ist.
10. Mittel nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Mikroorganismen um Bakterien handelt.
11. Mittel nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Bakterien Kohlenwasserstoffe umsetzen können.
12. Mittel nach einem der Ansprüche 7 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Korngröße der offenporigen mineralischen Schüttstoffe 4 bis 8 mm beträgt.
13. Verfahren zur Herstellung eines offenporigen mineralischen Schüttstoffs mit immobilisiert darauf aufgetragenen Mikroorganismen mit den folgenden Schritten:
  - a. Einbringen des offenporigen mineralischen Schüttstoffs in ein Reaktionsgefäß,
  - b. Zugabe einer Mikroorganismensuspension in das Reaktionsgefäß, sowie
  - c. Rühren der flüssigen Phase in dem Reaktionsgefäß mittels eines Rührwerks.
14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß als offenporige mineralische Schüttstoffe Blähton, Blähschiefer, Lava, Bims, Perlite, Ziegelsplitt oder Gemische dieser Stoffe eingesetzt werden.
15. Verfahren nach Anspruch 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Rühren über einen Zeitraum von 2 bis 200 Stunden, vorzugsweise 20 bis 70 Stunden, insbesondere 50 Stunden, erfolgt.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Reaktionsgefäß ein Fluid-Mixed-Bed-Reaktor ist.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß das Rührwerk ein Propellerrührwerk ist.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß zumindest ein Teil 5 der Sauerstoffversorgung in dem Reaktionsgefäß durch die Zugabe von Wasserstoffperoxid erfolgt.
19. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß das Wasserstoffperoxid 30%ig ist.
20. Verfahren nach Anspruch 18 oder 19, dadurch 10 gekennzeichnet, daß das Wasserstoffperoxid in Höhe des Rührwerks in das Reaktionsgefäß eingebracht wird.
21. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß das Reaktionsgefäß 15 kontinuierlich mit einer Fermenteranlage, in welcher der Mikroorganismus kultiviert wird, verbunden ist.
22. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß für die Immobilisierung anaerober Mikroorganismen ein gasdichtes, mit einem sauerstofffreien Medium gefülltes Reaktionsgefäß verwendet wird.
23. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß der verwendete Mikroorganismus ein kohlenwasserstoffumsetzendes 25 Bakterium ist.
24. Verfahren zur Reinigung von schadstoffbelasteten Materialien, dadurch gekennzeichnet, daß der offenporige mineralische Schüttstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 oder das Mittel gemäß einem der Ansprüche 7 bis 12 mit den Materialien in Kontakt gebracht wird.
25. Verfahren nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem zu reinigenden Material um ein Fluid handelt. 35
26. Verfahren nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem zu reinigenden Material um einen Feststoff handelt.
27. Verfahren nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, daß der mit immobilisierten Mikroorganismen versehene offenporige mineralische Schüttstoff in einer Menge von mehr als 10 Volumen-%, vorzugsweise 25 bis 30 Volumen-%, bezogen auf 40 den Feststoff, eingesetzt wird.
28. Verfahren nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem zu reinigenden Material um Schlamm handelt, der vorzugsweise einen Wassergehalt zwischen 60 und 80 Volumen-% aufweist. 45
29. Verfahren nach Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, daß der mit immobilisierten Mikroorganismen versehene offenporige mineralische Schüttstoff in einer Menge von mindestens 5 Volumen-%, vorzugsweise 15 bis 30 Volumen-%, insbesondere 50 25 Volumen-%, bezogen auf den Schlamm, eingesetzt wird.
30. Verwendung des offenporigen mineralischen Schüttstoffs nach einem der Ansprüche 1 bis 6 oder des Mittels nach einem der Ansprüche 7 bis 12 oder des offenporigen mineralischen Schüttstoffs, der nach einem der in den Ansprüchen 13 bis 23 beschriebenen Verfahren hergestellt wurde, zur Reinigung von schadstoffbelasteten Materialien. 60

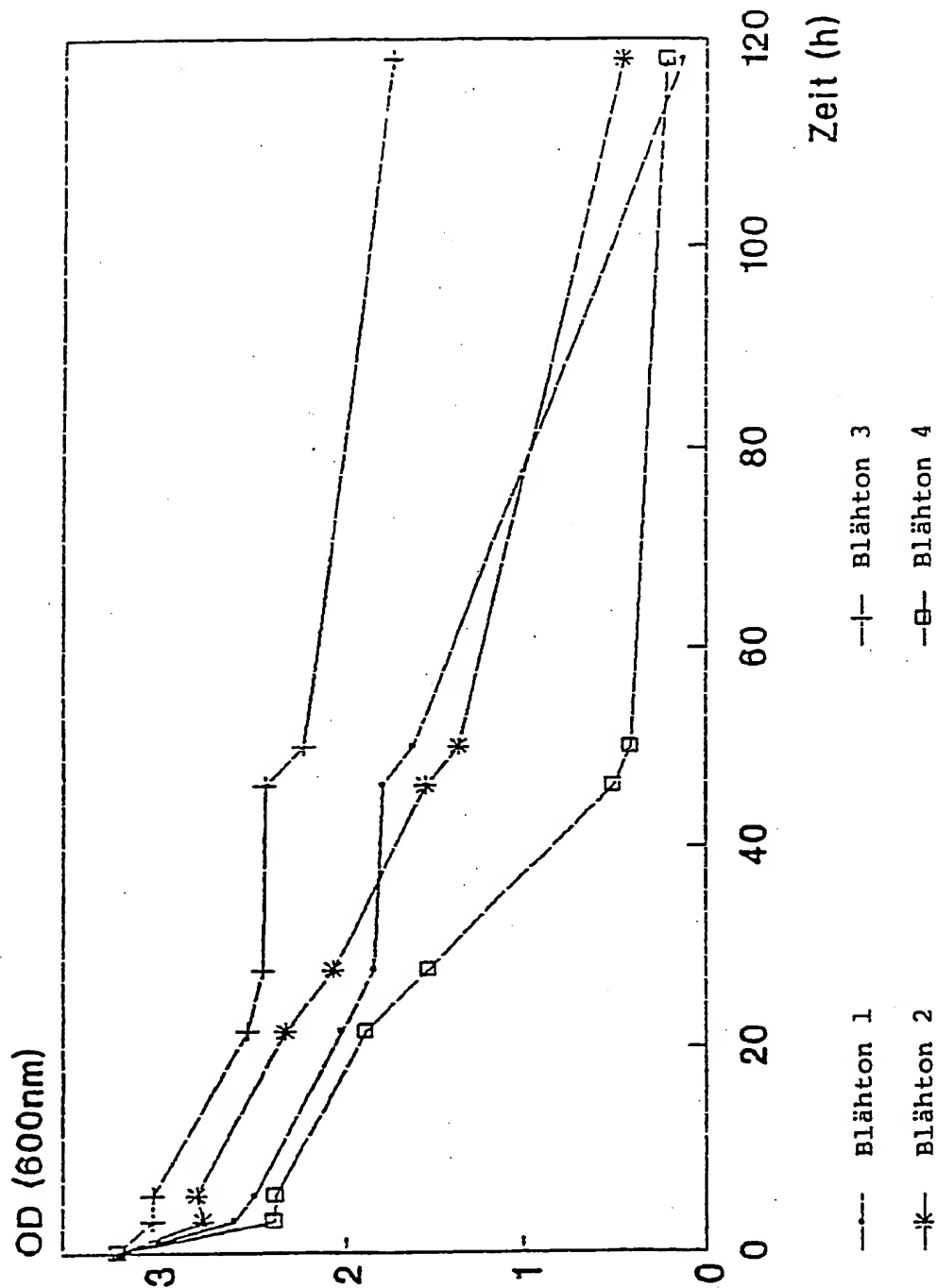


Fig. 1

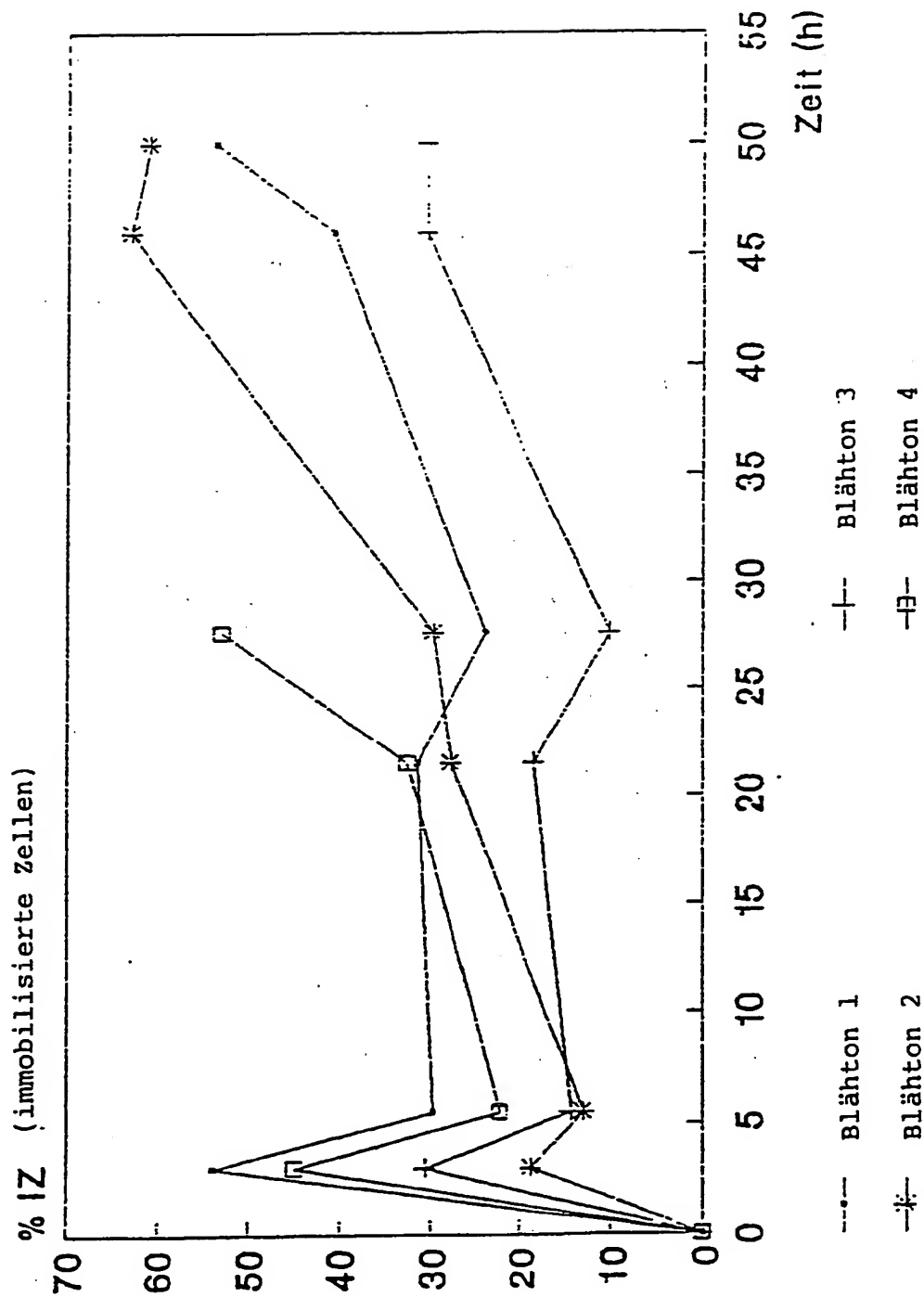


Fig. 2